

## COMPUESTOS DE COORDINACIÓN: REACTIVIDAD

- 1.- Describa la preparación de los isómeros *cis* y *trans* de los complejos  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  y  $[\text{Pt}(\text{DMSO})(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]$  a partir de  $\text{PtCl}_4^{2-}$ .
- 2.- Sugiera métodos para la preparación de los tres isómeros del complejo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{py})(\text{NO}_2)\text{Br}]$  a partir de  $\text{PtCl}_4^{2-}$ .
- 3.- ¿Por qué la reacción de dos moles de  $\text{R}_3\text{P}$  con  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  produce un isómero diferente del que forma la reacción de dos moles de  $\text{R}_3\text{N}$ ?
- 4.- ¿Qué producto se obtiene si el compuesto  $\text{K}_2[\text{PbBr}_4]$  se trata sucesivamente con nitrito de sodio, amoníaco y trimetilamina?
- 5.- Explique cómo afectan las modificaciones siguientes a la velocidad de sustitución en un complejo plano cuadrado:
  - (a) Cambio del grupo saliente de Cl por I.
  - (b) Adición de un sustituyente voluminoso a un ligando *cis*.
  - (c) Aumento de la carga positiva del complejo.
- 6.- En base al efecto *trans*, ¿cuál sería el producto de la reacción de dos moléculas de etilendiamina con un mol de  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ?
- 7.- Las fosfinas tienen un efecto *trans* elevado. Sugiera una explicación a este hecho.
- 8.- Se ha observado que dos de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  del complejo  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  se intercambian con las moléculas del disolvente mucho más rápidamente que las otras cuatro. Sugiera una explicación.
- 9.- Explique si los datos siguientes son compatibles con un mecanismo disociativo para la sustitución de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  enlazadas al metal en los acuocomplejos correspondientes, por las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  del disolvente:

<u>Metal</u>	<u>Velocidad de sustitución</u>
$\text{K}^+$	$\sim 10^9$
$\text{Mg}^{2+}$	$10^5$
$\text{Al}^{3+}$	1
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{2+}$	$10^9$
$\text{Ni}^{2+}$	$10^4$

**10.-** En la Tabla siguiente se muestran las constantes de velocidad, a la misma temperatura, para las reacciones de anación del complejo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  con cuatro aniones L diferentes. Escriba la reacción correspondiente.

- (a) Explique si los datos son concordantes con un mecanismo asociativo o disociativo.  
 (b) Escriba una ecuación que represente el paso determinante de la velocidad y justificar la respuesta.  
 (c) ¿Qué tendencias se pueden deducir a partir de los datos de las constantes de velocidad con los distintos ligandos?

$\text{L}^-$	$k, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\log k$
$\text{NCS}^-$	$1,8 \times 10^{-6}$	-5,7
$\text{NO}_3^-$	$7,3 \times 10^{-7}$	-6,1
$\text{Cl}^-$	$2,9 \times 10^{-8}$	-7,5
$\text{I}^-$	$8,0 \times 10^{-10}$	-9,1

**11.-** Para cada una de las siguientes situaciones hipotéticas concernientes a la reacción de sustitución de ligandos, decida si la activación es de tipo *a* o *d*:

- a) El desplazamiento de  $\text{H}_2\text{O}$  del complejo  $[\text{ML}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  es más rápido con el  $\text{S}^{2-}$  que con el  $\text{Cl}^-$ .  
 b) La sustitución de L por  $\text{PR}_3$  en un complejo  $[\text{ML}_6]^{n+}$  tiene lugar a la misma velocidad cuando  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  y *i*-Pr.  
 c) La sustitución de X en complejos  $[\text{ML}_5\text{X}]^{2-}$  procede más rápidamente cuando L =  $\text{Et}_3\text{N}$  que para L =  $\text{Me}_3\text{N}$ .

**12.-** Se ha examinado el canje de electrón de esfera externa entre el  $\text{IrCl}_6^{2-}$  y el  $\text{IrCl}_6^{3-}$ . Esta reacción ¿debe esperarse que sea relativamente rápida o que sea relativamente lenta? Es decir, en comparación con las constantes de velocidad de las reacciones de los sistemas  $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  que se muestran abajo. ¿Es de esperar que el sistema de iridio posea una constante de velocidad próxima a la de los compuestos de Ru o a la de los de Co?

	<u>Cte. Veloc. (<math>\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}</math>)</u>
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$8,2 \cdot 10^{+2}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$10^{-9}$

**13.-** En la tabla que sigue, se indican las constantes de velocidad para el canje de un electrón entre los iones metálicos hexaacu que se indican. Todas las reacciones tienen lugar mediante un mecanismo de esfera externa. Justifique estas constantes de velocidad en función de las reglas generales correspondientes a las velocidades relativas de las transferencias de esfera externa.

Par de iones	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	V <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
k (mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4	2·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	2,3·10 <sup>3</sup>	1,8·10 <sup>4</sup>
E <sub>a</sub> <sup>o</sup> (V)	- 0,77	+ 0,42	+ 0,25	---	---

**14.-** El intercambio de ligandos en [Fe(fen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> y [Fe(bpi)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> es mucho más lento que la transferencia de un electrón del complejo de bipyridina al complejo de fenantrolina. ¿Por qué descarta esto un mecanismo de esfera interna para la transferencia de electrones?

**15.-** Asigne un mecanismo de esfera interna o externa a cada uno de los casos que siguen:

- El producto principal de reacción entre el [Cr(NCS)F(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> y el Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> contiene [CrF(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>.
- Las velocidades de reducción de complejos de Co del tipo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>py]<sup>3+</sup> por [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> son insensibles a la sustitución de py.
- La velocidad de reducción de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NCS)]<sup>2+</sup> por Ti<sup>3+</sup> es 36.000 veces menor que la velocidad de reducción de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>N<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>.

**16.-** Dada la reacción:  $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Fe(H_2O)_5X]^{n+} \rightarrow$   
 considere las constantes de velocidad que se indican:

X	en F	H <sub>2</sub>	Cl	Br	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> X] <sup>n+</sup>		O			
k (mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	11	4	38	17	10 <sup>4</sup>

El canje de electrones entre los dos hexaacu es de esfera externa. ¿Por qué se produce una aceleración de la velocidad cuando X = N<sub>3</sub><sup>-</sup>?